

K
09/446435

PCT/EP 98 / 08372

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP 98/08372

REC'D	19 FEB 1999
WIPO	PCT

Bescheinigung

EJU

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Geschirrspülmittelformkörper mit Chlor-
bleichmitteln"

am 30. Dezember 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das
Symbol C 11 D 17/00 der Internationalen Patentklassifika-
tion erhalten.

BEST AVAILABLE COPY

München, den 22. Juli 1998

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Aktenzeichen: 197 58 178.1

Ebert

5

Patentanmeldung H 3174

Geschirrspülmittelformkörper mit Chlorbleichmitteln

Die Erfindung betrifft wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, in erster Linie Tabletten wie Geschirrspülmitteltabletten, Waschmitteltabletten, Bleichmitteltabletten, Fleckensalztabletten oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper und ihrer Verwendung.

Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten, besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine Reihe von Vorteilen, wie eine vorteilhafte Handhabung, eine einfache Dosierung, sowie geringer Bedarf an Verpackungsvolumina.

Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur Erreichung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständigkeit beim Verpressen der pulverförmigen Bestandteile verhältnismäßig hohe Preßdrucke angewendet werden müssen. Aufgrund der starken Verdichtung weisen derartige Tabletten vielfach eine unzureichende Lagerstabilität bezüglich empfindlicher Inhaltsstoffe (Bleiche, Parfum, Enzyme, Silberschutzmittel, Farbstoffe, Tenside), eine verringerte Leistung (besonders bei Anschmutzungen wie Tee, Milch, Stärke) im Vergleich zu vergleichbaren Mengen Aktivsubstanz in anderer Darbietungsform, in manchen Fällen verbesserungsfähige Schutz empfindlicher zu reinigender Materialien und verschlechterte Zerfalls- und Löseeigenschaften bei ihrer Anwendung auf.

Bei einigen Patentschriften des Standes der Technik sollen einige dieser Probleme vermeidlich gelöst sein.

Oft kann aber der Verbraucher diese dort beschriebenen Leistungsvorteile nicht nachvollziehen. Daher besteht ein wichtiges Problem für Anbieter von wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern darin Verbraucher zufriedenzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also leistungsstarke, leicht handhabbare wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, vor allem Geschirrspülmitteltabletten, Waschmitteltabletten, Fleckensalztabletten oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch mit hoher Lagerstabilität, geringem Verpackungsaufwand, gutem Duftprofil und definiertem Löslichkeitsprofil bereitzustellen, welche vor allem eine hohe Kundenzufriedenheit bewirken.

M 01.12.90

Dies wurde überraschend durch einen Formkörper gelöst, bei dem ein Inhaltsstoff (I) überwiegend in einem definierten Bereich bereitgestellt wurde, wobei dieser Bereich nicht mehr als 40 Vol.-% des Formkörpers darstellt.

Gegenstand der Anmeldung ist daher ein Formkörper enthaltend Builderstoffe, Alkaliträger, Bleichmittel, Enzyme und Tenside, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Bereich nicht größer als 40 Vol.-%, mehr als 80 Gew.-%, eines Gemisches aus Aktivsubstanz (I) einem Bleichmittel aus der Gruppe der Chlorbleichmittel und einer schmelzbaren Komponente zur Löslichkeitskontrolle ausgewählt aus der Gruppe der Tenside, der Paraffine, der Mikrowachse, der höhermolekularen Polyethylenglycole enthalten ist.

Der Inhaltsstoff (I) kann dabei neben dem Bleichmittel aus der Gruppe der Chlorbleichmittel zusätzlich noch ein Bleichaktivator, ein Silberschutzmittel und/oder eine Soil-Release-Verbindung, ein Enzym, ein Tensid oder eine Komponente oder ein Compound zur Löslichkeitskontrolle sein. Der Inhaltsstoff (I) kann aber auch ein Gemisch mehrerer dieser Bestandteile sein.

Besonders bevorzugt ist es, wenn der Inhaltsstoff (I) ein Gemisch aus einer Komponente, bzw. einem Compound zur Löslichkeitskontrolle und mindestens einem weiteren Inhaltsstoff aus der Gruppe bestehend aus Bleichmittel und/oder Bleichaktivator und/oder Silberschutzmittel und/oder Soil-Release-Verbindung und/oder Enzym und/oder ein Tensid ist.

Entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der Tablette können auch die Löslichkeit des Bereiches mit dem Inhaltsstoff (I), die Oberfläche und die Art der Verpressung und die Lagerstabilität haben.

Günstig ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung wenn der Bereich mit mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt der Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) in genau drei Raumrichtungen von anderen Inhaltsstoffen des Formkörpers umgeben ist.

Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls, wenn sich mindestens ein Bereich mit mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt der Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) vorliegt, der sich um mehr als 5 %, bevorzugt mehr als 10 %, ganz besonders bevorzugt mehr als 25 %, ganz besonders bevorzugt mehr als 50 % und äußerst bevorzugt mehr als 100 % schneller löst als der und/oder die restlichen Bereiche des Formkörpers.

Positiv ist ebenfalls wenn in einem Bereich mit nicht mehr als 40 % der Oberfläche, bevorzugt zwischen 5 und 30 %, besonders bevorzugt zwischen 10 und 25 %, ganz besonders bevorzugt zwischen 15 und 20 Vol.-% des Formkörpers mehr als 80 Gew.-%,

bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt die Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) enthalten ist.

Einen wünschenswerten Einfluß auf das Gesamtergebnis kann man auch erzielen, wenn die Gewichtszunahme des Bereichs mit Inhaltsstoff (I) bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Einen wünschenswerten Einfluß auf das Gesamtergebnis kann man auch erzielen, wenn der Verlust an Aktivsubstanz (I) des Bereichs bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Einen wünschenswerten Einfluß auf das Gesamtergebnis kann man auch erzielen, wenn das Absorptionsmaximum einer 1% igen Lösung eines gefärbten Bereichs oder einer gefärbten Komponente bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 100 Wellenzahlen, bevorzugt nicht mehr als 50 Wellenzahlen, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Wellenzahlen, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Wellenzahlen und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Wellenzahlen günstigstenfalls nicht mehr als 5 Wellenzahlen beträgt.

Gleichfalls positiv wirkt sich auf den erfindungsgemäßen Formkörper aus, wenn der Bereich mit mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt der Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) in genau drei Raumrichtungen von anderen Inhaltsstoffen des Formkörpers umgeben ist.

Löslichkeit:

Die Löslichkeit kann dabei durch Komponenten und/oder Compounds zur Löslichkeitsbeschleunigung (Sprengmittel) oder zur Löslichkeitsverzögerung beeinflusst werden.

Als Sprengmittel können alle im Stand der Technik bekannten Sprengmittel Verwendung finden. Besonders verwiesen wird auf Lehrbücher Römpp (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt „Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie“ (6. Auflage, 1987). Besonders geeignet sind Substanzen wie Stärke, Cellulose und Cellulose-Derivate, Alginate, Dextrane, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone und andere; Systeme aus schwachen Säuren und carbonathaltigen Mitteln, insbesondere Citronensäure und Weinsäure in Kombination mit Hydrogencarbonat oder Carbonat sowie Polyethylenglykolsorbitanfettsäureester.

Auch in der Patentliteratur findet sich die Verwendung von Sprengmitteln. So wird in der deutschen Patentanmeldung DE 938 566 vorgeschlagen, Acetylsalicylsäure vor dem Verpressen zunächst in Granulatform zu überführen, schonend, aber vollständig zu trocknen und anschließend mit hochdisperser Kieselsäure zu überziehen. Anschließend können die mit hochdisperser Kieselsäure abgepuderten Acetylsalicylsäuregranulate mit weiteren Tabletteninhaltsstoffen, welche in pulverförmiger oder granularer Form vorliegen können, vermischt und zu Tabletten verpreßt werden. Die Trennschicht von hochdisperser Kieselsäure wirkt nicht nur als Isolierschicht und Schutz vor ungewollten Reaktionen, sondern trägt auch zum schnellen Zerfall der Tabletten selbst nach längerer Lagerzeit bei.

Die deutsche Patentanmeldung DE 12 28 029 beschreibt die Herstellung von Tabletten, wobei Pulvergemische ohne vorherige Granulation zunächst mit Cellulosepulver und gegebenenfalls hochdisperser Kieselsäure vermischt, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform vermahlen und anschließend verpreßt werden.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 41 21 127 wiederum geht hervor, daß ein besonders guter Hilfsstoff bei der Herstellung von Arzneimittletabletten Cellulosepartikel aufweist, auf deren Oberfläche ein Kaschiermittel fixiert ist. Der Hilfsstoff wird in möglichst feinteiliger Form eingesetzt; wobei mittlere Partikelgrößen von unterhalb 200 µm als besonders vorteilhaft dargestellt werden. Üblicherweise werden somit die klassischen Tablettensprengmittel der ersten genannten Substanzklasse in sehr feinteiliger Form entweder vor dem Verpressen mit den sonstigen Tabletteninhaltsstoffen, die feinteilig oder granular vorliegen können, vermischt oder die sonstigen Tabletteninhaltsstoffe werden mit dem Tablettensprengmittel überzogen bzw. abgepudert.

Auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel können gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 523 099 auch die Sprengmittel eingesetzt werden, die von der Arzneimittelherstellung her bekannt sind. Als Sprengmittel genannt werden quellfähige Schichtsilikate wie Bentonite, Naturstoffe und Naturstoff-Derivate auf Stärke- und Cellulose-Basis, Alginate und dergleichen, Kartoffelstärke, Methylcellulose und/oder Hydroxypropyl-

cellulose. Diese Sprengmittel können mit den zu verpressenden Granulaten vermischt, aber bereits auch in die zu verpressenden Granulate eingearbeitet werden.

Die internationale Patentanmeldung **WO-A-96/06156** gibt ebenfalls an, daß der Einbau von Sprengmitteln in Wasch- oder Reinigungsmittletabletten von Vorteil sein kann. Wiederum werden hier als typische Sprengmittel mikrokristalline Cellulose, Zucker wie Sorbit, aber auch Schichtsilikate, insbesondere feinteilige und quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite und Smektite genannt. Auch zur Gasbildung beitragende Substanzen wie Citronensäure, Bisulfat, Bicarbonat, Carbonat und Percarbonat werden als mögliche Zerfallshilfsmittel aufgeführt.

In den europäischen Patentanmeldungen **EP-A-0 466 485**, **EP-A-0 522 766**, **EP-A-0 711 827**, **EP-A-0 711 828** und **EP-A-0 716 144** wird die Herstellung von reinigungsaktiven Tabletten beschrieben, wobei kompaktiertes, partikuläres Material mit einer Partikelgröße zwischen 180 und 2000 µm eingesetzt wird. Die resultierenden Tabletten können sowohl eine homogene wie auch eine heterogene Struktur aufweisen. Gemäß **EP-A-0 522 766** werden zumindest die Teilchen, welche Tenside und Builder enthalten, mit einer Lösung oder Dispersion eines Binders/Zerfallhilfsmittels, insbesondere Polyethylenglykol, umhüllt. Andere Binder/Zerfallhilfsmittel sind wiederum die bereits mehrfach beschriebenen und bekannten Sprengmittel, beispielsweise Stärken und Stärkederivate, im Handel erhältliche Cellulose-Derivate wie quervernetzte und modifizierte Cellulose, mikrokristalline Cellulosefasern, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone, Schichtsilikate etc. Auch schwache Säuren wie Citronensäure oder Weinsäure, welche in Zusammenhang mit carbonathaltigen Quellen bei der Kontaktierung mit Wasser zu Sprudeleffekten führen und nach der Definition nach Römpp zu der zweiten Klasse der Sprengmittel zählen, können als Coatingmaterial eingesetzt werden.

besonders verwiesen wird auf die nicht vorveröffentlichte **DE 197 10 254**, die Sprengmittel beschreibt, deren Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-%, vorzugsweise darunter, an Staubanteilen vorliegen und insgesamt (einschließlich der eventuell vorhandenen Staubanteile) weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind. Vorteilhafterweise weisen dabei mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,2 mm und maximal 3 mm auf.

Diese Sprengmittel sind für die vorliegende Erfindung besonders geeignet.

Ebenfalls geeignet sind Mittel aus der Gruppe der organischen Säuren, wie z. B. Citronensäure, bzw. eines Gemisches Citronensäure/Bicarbonat und/oder der Cellulosen und Cellulosederivate. Ist ein Sprengmittel im Formkörper enthalten, so ist die Auflösezeit des gesamten Formkörpers bevorzugt kürzer als die Dauer des Hauptspülgangs einer

konventionellen Geschirrspülmaschine, also kürzer als 40 min, besonders bevorzugt kürzer als 30 min, ganz besonders bevorzugt kürzer als 20 min und äußerst bevorzugt kürzer als 10 min.

Als Material zur Löseverzögerung sind in der Regel Paraffine und/oder Microwachse und/oder der hochmolekularen Polyethylenglycole üblich, die im Stand der Technik ausführlich beschrieben sind. Besonders geeignet für die vorliegende Anmeldung ist der Einsatz von Gemischen, wie er in der nicht vorveröffentlichten Druckschrift **DE 197 27 073** erwähnt ist und deren Offenbarung hiermit ausdrücklich in diese Schrift aufgenommen wird.

Ist eine Komponente zur Löseverzögerung enthalten, so ist in einer bevorzugten Ausführungsform die Auflösezeit des gesamten Formkörpers in 20 °C kaltem Wasser länger als der Vorspülgang einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, also länger als 5 min, bevorzugt länger als 10 min.

Allgemeine Darbietungsformen:

Für die Raumform des Formkörpers eignen sich alle möglichen dreidimensionalen Körper, wie sie u.a. in den Patentschriften zum Stand der Technik und den Standardwerken der Fachliteratur (z.B.: Riedel, "Die Tablette") aber auch in den Patentschriften des Standes der Technik aufgezählt sind. Der Bereich in dem der Inhaltsstoff (I) enthalten ist, ist ebenfalls nicht an eine spezifische Raumform gebunden. Bevorzugt aus praktischen Gründen ist allerdings eine Ausdehnung in einer Raumrichtung von mehr als 5 mm.

Spezifische Darbietungsformen:

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden homogene oder heterogene Formkörper bekannter Bauart bereitgestellt.

Dazu zählen insbesondere zylinderförmige Tabletten wobei diese Tabletten vorzugsweise einen Durchmesser von 15 bis 60 mm, insbesondere von 30 +/- 10 mm aufweisen. Die Höhe dieser Tabletten beträgt vorzugsweise 5 bis 30 mm und insbesondere 15 bis 28 mm. Besonders günstig haben sich Formkörper mit einem Durchmesser von jeweils 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, und 39 mm erwiesen. Die Höhe beträgt in besonderen Ausgestaltungsformen 24, 25, 26, 27 oder 28 mm.

Aber auch quadratische, rechteckige, trapezförmige, ovale und unregelmäßig geformte Grundflächen lassen sich bevorzugt einsetzen. Die Kantenlängen liegen dabei bevorzugt zwischen 15 bis 60 mm, insbesondere von 30 +/- 10 mm.

Das Gewicht der einzelnen Formkörper, insbesondere der Tabletten, liegt dabei vorzugsweise bei 15 bis 60 g und insbesondere bei 20 bis 40 g pro Formkörper bzw. Tablette; die Stoffdichte der Formkörper bzw. Tabletten weist hingegen üblicherweise Werte oberhalb von 1 kg/dm³, vorzugsweise von 1,1 bis 1,4 kg/dm³ auf.

Je nach Art der Anwendung, des Wasserhärtebereichs oder der Verschmutzung können 1 oder mehrere, beispielsweise 2 bis 4 Formkörper, insbesondere Tabletten, eingesetzt werden. Weitere erfindungsgemäße Formkörper können auch kleinere Durchmesser bzw. Abmessungen, beispielsweise um 10 mm, aufweisen.

- 5 Unter einem homogenen Formkörper werden derartige verstanden, in denen die Inhaltsstoffe des Formkörpers bis auf den Bereich mit Inhaltsstoff (I) in der Weise homogen verteilt sind, daß mit dem bloßen Auge keine unterschiedlichen Inhaltsstoffe und/oder Wirkstoffe wahrzunehmen sind. Dabei kann natürlich der Kornaufbau der eingesetzten Feststoffe noch zu erkennen sein. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist neben dem
- 10 Bereich mit dem Inhaltsstoff (I) nur noch ein weiterer Bereich (Phase) vorhanden,

Unter heterogenen Formkörpern werden dementsprechend solche verstanden, die keine homogene Verteilung der neben dem Inhaltsstoff (I) vorhandenen Inhaltsstoffe aufzuweisen haben. Heterogene Formkörper können in einem einfachen Fall beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß die verschiedenen Inhaltsstoffe unterschiedliche Farben aufweisen

15 und/oder eine unterschiedliche Duftkomponente tragen.

- Ein weiterer Fall der erfindungsgemäß zu den nicht einheitlichen (heterogenen) Formkörpern zu zählen ist, umfaßt eine Ausgestaltungsform, bei der ein Formkörper verpreßt wird, der neben dem Bereich mit dem Inhaltsstoff (I) mehrere Schichten (Phasen), also mindestens zwei Schichten aufweist. Dabei ist es z. B. möglich, daß diese verschiedenen Schichten un-
- 20 terschiedliche Zerfalls- und Lösegeschwindigkeiten aufweisen und/oder unterschiedliche Inhaltsstoffe tragen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich diese zu trennen. Soll in einer Maschine eine definierte Abfolge von Reinigungsbedingungen geschaffen werden, so ist es
- 25 möglich, die eine (oder mehrere) Komponente(n) in einer (oder der) schneller zerfallenden und/oder schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere(n) Komponente(n) in einer (oder der) langsamer zerfallende(n) Schicht einzuarbeiten, so daß eine Komponente mit Vorlaufzeit wirken kann oder bereits abreagiert hat, wenn eine weitere in Lösung geht.

- Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß neben dem Bereich mit
- 30 dem Inhaltsstoff (I) noch zwei weitere Phasen vorhanden sind. Besonders günstig ist es, wenn die Volumenverhältnisse der beiden weiteren Phasen zwischen 10:1 und 1:10, bevorzugt zwischen 5:1 und 1:5, besonders bevorzugt zwischen 2:1 und 1:2 liegen.

Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß drei oder mehr weitere Phasen vorhanden sind.

- 35 Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt,

No. 1298

wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst oder zerfallen sind; es kann aber auch eine vollständige und/oder teilweise Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die weiter außen liegenden Schichten erreicht werden, was zu einer Verhinderung und/oder Verzögerung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht eine Tablette aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während bei der stapelförmigen Tablette die beiden Deckschichten und bei der hüllenförmigen Tablette die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Ebenso ist es möglich, 10 Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren und/oder Enzyme räumlich in einer Tablette / einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige Ausgestaltungen weisen den Vorteil auf, daß bei den erfindungsgemäßen Formkörpern keine unerwünschten Wechselwirkungen zu befürchten wären.

- 15 Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Bleichkomponente, besonders die Chlorkomponente nicht in einer Phase mit der Parfumkomponente zusammen konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß die Silberschutzkomponente nicht mit einer der oder der Bleichkomponente konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente 20 zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichaktivator konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit den Enzymen konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichmittel 25 konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit der Silberschutzkomponente konfektioniert wird. Eine weitere günstige und bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, 30 besonders mehr als 90 Gew.-% eines Tensides oder des Gesamttensidgemisches konfektioniert wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt nach den gängigen Verfahren der Formkörperherstellung.

- 35 Bei einigen Ausführungsformen hat es sich als besonders günstig erwiesen den Bereich mit dem oder den Inhaltsstoffen (I) in Form einer Flüssigkeit (ganz allgemein durch Lösung und/oder Schmelze) gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen in eine vorgefertigte

Aussparung der umgebenden Inhaltsstoffe einzufüllen und dann durch übliche technische Maßnahmen diesen Bereich erstarren zu lassen (ganz allgemein durch Trocknung und/oder Kühlung). Dabei hat sich eine Viskosität von mehr als 1500 mPas, bevorzugt mehr als 2000 mPas, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 15000 mPas, ganz besonders bevorzugt zwischen 2500 und 7000 mPas und äußerst bevorzugt zwischen 3000 und 4000 mPas besonders bewährt.

Besonders wirksam hat sich die Kombination des Wirkstoffes (I) mit schmelzbaren Trägersubstanzen erwiesen. Dazu zählen prinzipiell alle Substanzen mit einem Erstarrungspunkt bei oder besonders oberhalb Raumtemperatur.

Besonders geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei nichtionische Tenside (Dehypon® LT 104, Dehypon® LS 54, Dehydol® LS 30, Lutensol® AT 80), Polyethylenglycole mit unterschiedlichen Molekulargewichten (PEG 400, 12000), Seifen (Lorol® C 16), Stearate (Cutina® GMS), aber auch verdickte Natronlauge und schmelzbare Salze, wie Natriumcarbonat - Decahydrat. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Inhaltsstoffe sind anhand von Versuchen für den Fachmann nachzuvollziehen.

Besonders geeignet für die vorliegende Anmeldung ist der Einsatz von Gemischen, wie er in der nicht vorveröffentlichten Druckschrift DE 197 27 073 erwähnt ist und deren Offenbarung hiermit ausdrücklich in diese Schrift aufgenommen wird.

Bei anderen Ausführungsformen werden Teile des Formkörpers und/oder Komponenten des Formkörpers durch Behandlung mit Mikrowellen behandelt, um Festigkeit, Feuchtigkeitsgehalt und Löslichkeit positiv zu beeinflussen.

Aber auch ein einfaches Verpressen der Bestandteile ist möglich. Dabei können neben Pulvern und Granulaten auch Microtabs und Formkörper kleinerer Dimensionen als der endgültige Formkörper Verwendung finden.

Inhaltsstoffe:

Besondere Inhaltsstoffe (I) die im Rahmen der Erfindung zusätzlich genutzt werden, sind Substanzen, die das Wiederanschmutzen von Oberflächen verhindern und/oder die Schmutzablösung nach einmaliger Anwendung erleichtern (sogenannte "Soil-Release-Verbindungen").

Zu den erfindungsgemäß verwendeten Soil-Release Verbindungen zählen alle im Stand der Technik bekannten Verbindungen. Besonders geeignet sind kationische Polymere, wie sie z. B. aus den folgenden Druckschriften bekannt sind:

In der EP-A-0 167 382, EP-A-0 342 997 sowie DE-OS-26 16 404 werden Reinigungsmitteln kationische Polymere zugesetzt, um so eine möglichst streifenfreie Reinigung der Oberflächen zu erreichen.

In der **EP-A-0 167 382** werden flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen beschrieben, die als Verdickungsmittel kationische Polymere enthalten können. Als besonders geeignete kationische Polymere werden Hydroxypropyltrimethylammonium-Guar; Copolymere von Aminoethylmethacrylat und Acrylamid sowie Copolymere von Dimethyldiallyl-
5 ammoniumchlorid und Acrylamid beschrieben.

In der **EP-A-0 342 997** werden Allzweckreiniger beschrieben, die kationische Polymere enthalten können, wobei insbesondere Polymere mit Imino-Gruppen eingesetzt werden.

In der **DE-OS-26 16 404** werden Reinigungsmittel für Glas beschrieben, die kationische Cellulosederivate enthalten. Der Zusatz der kationischen Cellulosederivate in den Mitteln ein
10 besseres Abfließen des Wassers, um streifenfrei gereinigtes Glas zu erhalten.

In der **EP-A-0 467 472** werden z. B. Reinigungsmittel für harte Oberflächen beschrieben, die als Soil-Release-Polymere kationische Homo- und/oder Copolymere enthalten. Diese Polymere besitzen als Monomereinheiten quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen. Diese Verbindungen werden eingesetzt, um die Oberflächen derart auszustatten, daß beim
15 nächsten Reinigungsvorgang sich die Anschmutzungen leichter ablösen lassen.

Besonders bevorzugt sind die kationischen Polymeren ausgewählt aus kationischen Polymerisaten von Copolymeren von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranaloge Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere
20 Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen als Soil-Release-Verbindungen.

Außergewöhnlich bevorzugt im Rahmen dieser Anmeldung sind auch natürliche Polyuronsäuren und verwandte Substanzen, sowie Polyampholyte und hydrophobisierte
25 Polyampholyte, bzw. Gemische dieser Substanzen.

Erfindungsgemäß können dem Reinigungsmittel zwischen 0 und 5 Gew.-% Enzyme bezogen auf die gesamte Zubereitung zugesetzt werden, um die Leistung der Reinigungsmittel zu steigern oder unter milderer Bedingungen die Reinigungsleistung in gleicher Qualität zu gewährleisten. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen,
30 Cellulasen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLAP®140 der Fa. Biozym, Optimase®-M-440 und Opticlean®-M-250 der Fa. Solvay Enzymes; Maxacal®CX und Maxapem® oder Esperase® der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase® der Fa. Novo. Besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzym® 0,7 T und Lipolase® 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Duramyl® und Termamyl®
35 60 T, und Termamyl® 90 T der Fa. Novo, Amylase-LT® der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl® P5000 der Fa. Gist Brocades. Auch andere Enzyme können verwendet werden.

M. 21. 12. 98

Weitere Inhaltsstoffe:

Besondere Inhaltsstoffe die im Rahmen der Erfindung genutzt werden, sind Sauerstoffbleichmittel, bevorzugt die Alkalimetallperborate und ihre Hydrate und die

5 Alkalimetallpercarbonate, wobei im Rahmen der Erfindung bevorzugt Natriumperborat, als Mono - oder Tetrahydrat, oder Natriumpercarbonat und deren Hydrate Verwendung finden. Ebenfalls einsetzbar sind die Persulfate.

Typische Sauerstoffbleichmittel sind aber auch die organischen Persäuren. Zu den bevorzugt verwendeten organischen Persäuren, zählt vor allem die ausgezeichnet wirksame

10 Phthalimidoperoxycaprinsäure, aber auch alle anderen bekannten Persäuren sind prinzipiell verwendbar.

Besondere Inhaltsstoffe die im Rahmen der Erfindung genutzt werden, sind Bleichaktivatoren. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der

15 Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetyl-methylendiamin TAMd und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen

20 aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetyl-glykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin,

30 Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Penta-

35 acetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-

M 21.10.99

Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind.

Die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 196 16 769** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 16 770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 44 43 177** bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0 446 982** und **EP 0 453 003** bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 195 29 905** bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 196 20 267** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 195 36 082** bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 05 688** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 196 20 411** bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 44 16 438** beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0 272 030** beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0 693 550** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0 392 592** bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0 443 651** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0 458 397**, **EP 0 458 398**, **EP 0 549 271**, **EP 0 549 272**, **EP 0 544 490** und **EP 0 544 519** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 196 13 103** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), MMA, vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis

8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Geschirrspülmittel können als Inhaltsstoff zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik, wie z. B. in der DE 43 25 922, der DE 41 28 672 oder der DE 43 38 724 beschrieben. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Es können gemäß der obigen Schriften besonders sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

30

In den erfindungsgemäßen Formkörpern können alle vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe (I) auch die Funktion von weiteren Inhaltsstoffen einnehmen, sollte die Bedingung des erfindungsgemäßen Bereiches von anderen Inhaltsstoffen erfüllt werden.

In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln können wasserlösliche und wasserunlösliche Builder vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt werden. Dabei sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf Geschirr und harten Oberflächen in der Regel

weniger dazu tendieren unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung zwischen 10 und 90 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen.

Bevorzugt werden Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt.

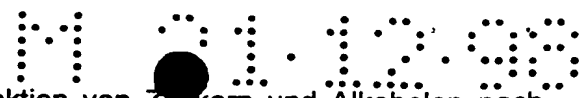
10 Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

15 Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat.

Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

20 Als Tenside kommen prinzipiell alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind die nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside, aber auch andere schwachschäumende Tenside kommen in Frage. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten, die Alkylpolyglycoside und die Alkylpolyglucamide.

Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole (C_{10} bis C_{18} , bevorzugt zwischen C_{12} und C_{16} , wie z. B. C_{11} -, C_{12} -, C_{13} -, C_{14} -, C_{15} -, C_{16} -, C_{17} - und C_{18} -Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxyierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.



Alkylpolyglycoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside können Alkylpolyglucoside sein, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole ist und der Oligomerisierungsgrad der Zucker zwischen 1 und 10 ist.

Fettsäurepolyhydroxylamide (Glucamide) sind acylierte Reaktionsprodukte der reduktiven Aminierung eines Zuckers (Glucose) mit Ammoniak, wobei als Acylierungsmittel in der Regel langkettige Fettsäuren, langkettige Fettsäureester oder langkettige Fettsäurechloride genutzt werden. Dabei entstehen sekundäre Amide, wenn man statt mit Ammoniak mit Methylamin oder Ethylamin reduziert, wie z. B. in **SÖFW-Journal, 119, (1993), 794-808** beschrieben wird. Bevorzugt benutzt man Kohlenstoffkettenlängen von C₆ bis C₁₂ im Fettsäurerest.

Die Bereiche des Formkörpers können gefärbt sein. Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn in dem Formkörper eine oder mehrere oder alle Bereiche des Formkörpers unterschiedlich gefärbt sind. In einer speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe Rot. In einer anderen speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe Grün. In einer anderen speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe Gelb. In einer anderen speziellen Ausgestaltung des Formkörpers ist die Farbe eine Mischung verschiedener Farben ist.

Die Lagerstabilität des Formkörpers ist besonders wichtig. Dabei ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn die Gewichtszunahme des Bereichs des Inhaltsstoffes (I) bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Dabei ist erfindungsgemäß außerdem besonders bevorzugt, wenn der Verlust an Aktivsubstanz des Inhaltsstoffes (I) bei Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Gew.-% und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% günstigstenfalls nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Dabei ist erfindungsgemäß außerdem besonders bevorzugt, wenn das Absorptionsmaximum einer 1% igen Lösung eines gefärbten Bereichs oder einer gefärbten Komponente bei

M 21.12.98

Lagerung unter normalen Haushaltsbedingungen, d. h. zwischen 15 und 30 °C und zwischen 5 und 55 % Luftfeuchtigkeit, bevorzugt 15 und 35 % Luftfeuchtigkeit für die Dauer von 30 Tagen, bevorzugt 60 Tagen, besonders bevorzugt 90 Tagen nicht mehr als 100 Wellenzahlen, bevorzugt nicht mehr als 50 Wellenzahlen, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Wellenzahlen, außerordentlich bevorzugt nicht mehr als 20 Wellenzahlen und äußerst bevorzugt nicht mehr als 10 Wellenzahlen günstigstenfalls nicht mehr als 5 Wellenzahlen beträgt.

Beispiele

Die folgenden Rezepturen wurden gemischt und zu Formkörpern verpreßt. Die in Klammern angegebenen Inhaltsstoffe sind beispielhaft für die Substanzklasse können aber durch andere in der Anmeldung aufgezählte Substanzen ersetzt werden. Die Rahmenrezepturen stellen bevorzugte

5 Bereiche der Erfindung dar.

Bei der Messung der Wirksamkeit wurde der jeweils ausgewählte Inhaltsstoff (I) in den erfindungsgemäßen Bereich überführt. In dem anderen Bereich (den anderen Bereichen) wurde er erfindungsgemäß reduziert, bzw. ganz weggelassen, bevor die Untersuchungen durchgeführt wurden.

10 Eine mögliche Rahmenrezeptur (Ra) und Versuchsrezepturen (Va) (Angaben in Gew.-%):

Inhaltsstoff	Ra	Va1	Va2	Va3	Va4	Va5	Va6	Va7
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	54,8	56,4	30,5	43	48	48	47
Natriumcarbonat	5-25	15,9	13,2	21,5	7	20	12	24
Natriumdisilikat	0-40	7,3	7,5	33,7	20	3	14	
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	2,2	2,2			1		5
Natriummetasilikat	0-10			1,8				0
Natriumhydrogencarbonat	0-10				1		3	
Bleiche (Trichlorisocyanursäure)	2-20	11,1	9,0	6,7	15	10	13	9
Bleichaktivator (TAED) (Co-pentammin-Cl)	0-5		2,1		3	2		1,5
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2,0	2,0	0,7	3	3	3	2,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5	1,8	1,8	1,0	2	2	3	2,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	0,9	0,9		2			1,5
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,0	2,0	2,0	2	4	3	1,5
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,3	0,3	0	0,3	0,2		0,5
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10					6		
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10		2,0	1,0				3
Parfum	0-1	0,2	0,2	0,2	1	0,4	1	0,5
Farbstoff	0-4	1,4	1,3	1,4	0,7	0,4		1,5

Das Buildersystem der obigen Rahmenrezeptur kann auch folgendermaßen zusammengesetzt werden (alle anderen Inhaltsstoffe gleich, wie bei a).

Inhaltsstoff	Rb	Vb1	Vb2	Vb3	Vb4	Vb5	Vb6	Vb7
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	59	56	53	48	48	48	47
Carbonat (Natriumcarbonat)	5-25	21,2	20,3	22,7	17	20	16	24
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		2	10	5	4		5
Natriummetasilikat	0-10			1,8				
Natriumhydrogencarbonat	0-10				1		3	

11.10.99

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):

Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rc	Vc1	Vc2	Vc3	Vc4
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	15-35	30	21	35	40
Carbonat (Natriumcarbonat)	25-55	39	50	40	35
Natriumhydrogencarbonat	10-20	14	19	15	12
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	3	0		
Natriumdisilikat	0-10				
Natriumdisilikat	0-10	0	0	0	5
Bleiche (Trichlorisocyanursäure)	2-10	7	8	5	6
Bleichaktivator (TAED)	0-5	1	0	1	0
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0,4-2	1	0,5	0,5	0,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0,4-2	1	0,5	0,5	0,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	0	0	0	0
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2	1	1	1
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,5	0	0,3	0
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10	0	0		0
Parfum	0-1	0	0	0,7	0
Farbstoff	0-4	0,5	0	1	0

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):

5 Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rd	Vd1	Vd2	Vd3	Vd4
Trinatriumcitrat	20-55	44	34	44	44
Natriumhydrogencarbonat	5-35	24	9	34	20
Carbonat (Natriumcarbonat)	0-10	7			
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		6		
Natriumdisilikat	0-25		20		
Bleiche (Trichlorisocyanursäure)	0-22	12	16	17	20
Bleichaktivator (TAED)	0-25		1		
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0,4-5	2,5	3	1	5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0,4-5	2	3	1	5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	1,5	2,3		2
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,5	1,7	2	1
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,5	0,5		
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10	3	1,5		
Parfum	0-1	0,9	0,5	1	1
Farbstoff	0-4	0,1	1,5		2

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):

Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Re	Ve1	Ve2	Ve3	Ve4
Citrat (Trinatriumcitrat)	20-55	32	36	38	24
Phosphat (Trinatriumpolyphosphat)	20-55	26	23	24	24
Carbonat (Natriumcarbonat)	1-15	11	10	11	15
Polymer (Sokalan CP5)	0-10		5	1,5	6
Silikat (Natriumdisilikat)	0-25	3			6
Bleiche (Trichlorisocyanursäure)	2-20	16,5	3	12	12
Bleichaktivator (TAED)	0-5		5	2	
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5		5	3	2
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5		5	0,5	2
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	2	2		2
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10	6	4	5	0,8
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,5		2,8	2
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3			0,2	0,2
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10				
Parfum	0-1	1	1		1
Farbstoff	0-4	0	1		1

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann auch gelten (Gew.-%):

5 Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rf	Vf1	Vf2	Vf3	Vf4
Phosphat (Trinatriumpolyphosphat)	40-60	49	49	49	50
Carbonat (Natriumcarbonat)	0-20		17	19	5
Polymer (Sokalan CP5)	0-15	2	4	1	6
Silikat (Natriumdisilikat)	0-30	24	6	5	10
Bleiche (Trichlorisocyanursäure)	0-15	11,5	8	13	8
Bleichaktivator (TAED)	0-5		2		2
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2	2	1,5	2,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5	3,9	2	1,5	2,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-8	0,8	1	1	2
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10	0,2	4	3,7	5
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-8	1,5	2	4	3
Silberschutz (Benzotriazol)	0-5	0,1	0,5	0,3	0,5
Parfum	0-2	1	0,5	0,5	0,5
Farbstoff	0-4	3	2	0,5	1

M 21.12.98

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann gelten (Angaben in Gew.-%):

Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rg	Vg1	Vg2	Vg3	Vg4
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	55,7	59,6	46,5	47
Natriumdisilikat	5-40	22,3	17,5	39,2	24
Polymer (Sokalan CP5)	0-10	2,2	2,2		5
Natriummetasilikat	0-10			1,8	
Natriumhydrogencarbonat	0-10				
Bleiche (Trichlorisocyanursäure)	2-20	11,1	10	6,7	10
Bleichaktivator (Co-Katalysator)	0-2		1,1		0,5
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5	2,0	2,0	0,7	2,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5	1,8	1,8	1,0	2,5
Phosphonat bzw. Phosphonsäure	0-5	0,9	0,9		1,5
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	2,0	2,0	2,0	1,5
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,3	0,3	0	0,5
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10				
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10		2,0	1,0	3
Parfum	0-1	0,2	0,2	0,2	0,5
Farbstoff	0-4	1,4	1,3	1,4	1,5

5

Als Rahmenrezeptur (R) für die vorliegende Anmeldung kann gelten (Angaben in Gew.-%):

Als Versuchsrezeptur (V) wurde genutzt:

Inhaltsstoff	Rh	Vh1	Vh2	Vh3	Vh4	Vh5	Vh6	Vh7
Phosphat (Natriumtripolyphosphat)	30-60	40	40	40	45	45	50	35
Natriummetasilikat (5-Hydrat)	5-45	45	10	40	10	30	20	35
Natriummetasilikat (0-Hydrat)	5-40	10	10	8	10	8	5	10
Natriumdisilikat	0-40	0	30	0	15	10	5	0
Paraffinöl	0-10	4	5	5	5	6	5	0
Bleiche (Trichlorisocyanursäure)	0,5-10	1	2	2	3	1	5	5
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0-5			1	2		2	2
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0-5			1	2		2	2
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5		2	2	2		2	3
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-10		1		4		2	4
Parfum	0-1		0,3	0,3	1		1	0,5
Farbstoff	0-4		0,7	0,7	1		1	2,5

Eine weitere Rahmenrezeptur (R) (Gew.-%) und Versuchsrezepturen (V) wurden geprüft:

Inhaltsstoff	Ri1	Vi1	Vi2	Vi3
Natriumcarbonat	35-55	43,5	45	55
Natriumhydrogencarbonat	15-35	15	25	34
Polymer (Sokalan CP5)	3-10	5	3	0
Natriummetasilikat	0-10	3	2	0
Bleiche (Trichlorisocyanursäure)	5-12	7	10	8
Bleichaktivator (TAED)	0-5		2	
Enzym (Amylase) (Duramyl 60 T)	0,4-2	1	1	0,5
Enzym (Protease) (Blap 200 S)	0,4-2	1	1	0,5
Phosponat bzw. Phosphonsäure	0-5	0	2	0
Nichtionisches Tensid (Dehypon LS 54)	0-5	1	2	1
Tablettierhilfe (Polyethylenglycol)	0-5		3	
Silberschutz (Benzotriazol)	0-3	0,5	1	0
Paraffin (Smp.: 53 °C)	0-10	0	2	0
Parfum	0-1	0	1	0
Farbstoff	0-4	1	1	1

Sollten in einem erfindungsgemäßen Formkörper mehrere Phasen enthalten sein, so kann jede Rezeptur auch die Bestandteile einer einzelnen Phase sein, d.h. die Anteile beziehen sich dann nicht wie üblich auf die Gesamtrezeptur, sondern auf die Zusammensetzung der einzelnen Phase.

In jedem der Rezepturen können natürlich auch noch andere in MGSM übliche Inhaltsstoffe (z. B. Füllstoffe, Konservierungsmittel, u.ä.) in äußerst geringen Mengen enthalten sein, wobei die anderen Bestandteile anteilig entsprechend zu variieren sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper benutzt Schritte, die dem Wissen des Fachmanns auf diesem Gebiet in anderem Zusammenhang bekannt sind. Eine bevorzugte Ausgestaltungform des Formkörpers des ersten Anspruchs enthält eine Mulde in einer Tablette, wobei diese Mulde den Chlorbleichinhaltsstoff (I) beinhaltet. Die Herstellung geschieht in einem bevorzugten Fall so, daß man eine Vertiefung in einen Formkörper prägt und diese Vertiefung befüllt. Die Prägung kann auf einer Rundläuferpresse der Fa. Korsch erfolgen. Im vorliegenden Fall wurde eine Tablettenpresse der Fa. Fette eingesetzt. Eine runde Tablettenform (26 X 36 mm) wurde gewählt und mit einem Stempel 5 mm tief auf einer Seite geprägt, wobei die Grundfläche so gewählt war, daß ein Volumen von 1 ml eingefüllt werden konnte und die Tablette hinterher wieder eine glatte Oberfläche besaß.

Danach wurde ein flüssiges Gemisch aus Paraffin und einem Wirkstoff (I) eingefüllt und erkalten gelassen. Diese Abkühlung kann durch gängige apparative Methoden unterstützt werden.

M 21.10.99

Wie bereits erwähnt wurde der Inhaltsstoff (I) erfindungsgemäß in der entsprechenden Rezeptur, die den eingefüllten Bereich umgibt, zuvor in der Menge reduziert und in den vorliegenden Beispielen und Untersuchungen in den umgebenden Bereichen weggelassen.

5 In Vergleichsversuchen mit homogenen (nichterfindungsgemäßer Inhaltsstoff (I)) und einigen handelsüblichen Tabletten erwiesen sich die erfindungsgemäßen Tabletten als überlegen.

Die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel wurden im Vergleich zu bekannten Mitteln am Beispiel der Lagerstabilität geprüft. Die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel wurden im Vergleich zu bekannten Mitteln am Beispiel der Teereinigung geprüft. Die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel wurden
10 im Vergleich zu bekannten Mitteln am Beispiel der Reinigung von Enzym-relevanten Anschmutzungen geprüft.

Zusätzlich wurden die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel durch technisch ungeschulte Personen unter praxisrelevanten Bedingungen im Vergleich zu homogenen Tabletten überprüft. Dabei wurde außer Hinweisen für die Dosierung und allgemeinen
15 Sicherheitshinweisen kein Einfluß auf die Handhabung der Mittel durch den Personenkreis in handelsüblichen Geschirrspülmaschinen genommen. Dieser Vergleichsversuch fiel besonders gut aus. Hier wurden die Reinigungsergebnisse als besonders günstig bewertet.

In einem Versuch wurden Proben gemäß Rahmenrezeptur Ra, die Aktivchlor (Dichlorcyanurat) als Bleichkomponente enthielten einmal in homogener Verteilung in der
20 Tablette und einmal gemäß Anspruch 1 eingesetzt, so daß das Aktivchlor weitgehend von anderen (besonders enzymhaltigen) Komponenten getrennt war. Die Lagerstabilität nach zwei Wochen war im Falle der homogenen Tablette deutlich schlechter, so daß kein zufriedenstellender Reinigungseffekt an Milch und stärkerrelevanten Anschmutzungen festzustellen war. Dies gilt für die ganz normale Konfektionierung der Bleichkomponente im
25 Bereich (I), der im vorliegenden Fall eine Mulde darstellte. Noch deutlicher wird der Effekt bei der Nutzung eines Gemisches aus Chlorkomponente und Paraffin in einem Standardprogramm bei 55 °C. Die Reinigungsergebnisse waren schon direkt nach der Produktion besser. Der Effekt verstärkte sich bei Lagerung. Besonders Tee, Milch, angebranntes Fleisch, eingebranntes Fleisch, Ei und Stärkemischungen zeigten deutlich
30 bessere Reinigungsleistungen als Formkörper ohne Bereich mit dem Inhaltsstoff (I), mit homogen verteilter Komponente (I) und einigen handelsüblichen Reinigern.

Der Effekt war bereits bei Paraffinen mit einem Schmelzpunkt von 40-44°C zu sehen. Ausgeprägter ist der Effekt bei Paraffinen mit einem Schmelzpunkt von 46-48°C. Besonders ist der Reinigungseffekt bei Paraffinen mit einem Schmelzpunkt von 57- 60 °C.

35 Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die erfindungsgemäßen Mittel üblichen Geschirrspülmitteltabletten überlegen sind.

1. Formkörper enthaltend Builderstoffe, Alkaliträger, Bleichmittel, Enzyme und Tenside, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Bereich nicht größer als 40 Vol.-%, mehr als 80 Gew.-%, eines Gemisches aus Aktivsubstanz (I) einem Bleichmittel aus der Gruppe der Chlorbleichmittel und einer schmelzbaren Komponente zur Löslichkeitskontrolle ausgewählt aus der Gruppe der Tenside, der Paraffine, der Mikrowachse, der höhermolekularen Polyethylenglycole enthalten ist.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich zwischen 1 und 30 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 25 Vol.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 20 Vol.-% des Formkörpers mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt die Gesamtmenge eines vorhandenen Inhaltsstoffes (I) enthalten ist.
3. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Inhaltsstoff (I) ein Gemisch aus Bleichmittel aus der Gruppe der Chlorbleichmittel und einem weiteren Inhaltsstoff aus der Gruppe Bleichaktivator und/oder Silberschutzmittel und/oder Enzym und/oder einer Komponente zur Löslichkeitskontrolle und/oder weiteren Inhaltsstoffen ist.
4. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Bleichmittel ausgewählt aus der Gruppe der Trichlorcyanursäuren, der Dichlor- oder Monochlorcyanurate, der Hypochlorite, und anderer üblicher chlorhaltiger Bleichmittel enthalten ist.
5. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die schmelzbare Komponente ein Paraffin ist .
6. Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffin einen Schmelzpunkt von mehr als 40-44 °C, bevorzugt mehr als 46-48 °C, besonders bevorzugt zwischen 57-60 °C hat.
7. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin ein oder mehrere Builder aus der Gruppe der Gluconate, der niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, der homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, der Carbonate, Phosphate und Silikate, bevorzugt Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt wird.
8. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Buildersystem eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat beinhaltet.

9. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Buildersystem eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat beinhaltet.
- 5 10. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, bevorzugt der schwachschäumenden nichtionischen Tenside, ganz besonders bevorzugt der alkoxylierten und/oder propoxylierten Fettalkohole, der Alkylpolyglycoside, der Alkylpolyglucamide und/oder Gemische der vorstehenden Tenside.
- 10 11. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe enthalten ist.
- 15 12. Formkörper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberschutzmittel Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol enthalten ist.
- 15 13. Formkörper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallsalze ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats.
- 20 14. Formkörper nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente und/oder die Komponenten zur Löslichkeitskontrolle ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, der Mikrowachse und der hochmolekularen Polyethylenglykole enthalten sind.
- 15 15. Formkörper nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösezeit des gesamten Formkörpers länger ist, als die Dauer des Vorspülgangs einer konventionellen Geschirrspülmaschine.
- 30 16. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente und/oder die Komponenten zur Löslichkeitskontrolle ausgewählt aus der Gruppe der organischen Säuren, wie z. B. Citronensäure, bzw. eines Gemisches Citronensäure/Bicarbonat und/oder der Cellulosen und Cellulosederivate enthalten sind.
17. Formkörper nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösezeit des gesamten Formkörpers kürzer ist, als die Dauer des Hauptspülgangs einer konventionellen Geschirrspülmaschine.
- 35 18. Formkörper nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nur noch ein weiterer Bereich, bzw. eine weitere Phase enthalten ist.



19. Formkörper nach einem der Ansprüche 1- 17, dadurch gekennzeichnet, daß zwei weitere Bereiche, bzw. Phasen vorhanden sind.

20. Formkörper nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Volumenverhältnisse der beiden weiteren Phasen zwischen 10:1 und 1:10, bevorzugt zwischen 5:1 und 1:5, besonders bevorzugt zwischen 2:1 und 1:2 liegen.

21. Formkörper nach einem der Ansprüche 1-17, dadurch gekennzeichnet, daß drei oder mehr weitere Phasen vorhanden sind.

22. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Bleichkomponente, besonders die Chlorkomponente nicht in einer Phase mit der Parfumkomponente zusammen konfektioniert wird.

23. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberschutzkomponente nicht mit einer der oder der Bleichkomponente konfektioniert wird.

24. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichaktivator konfektioniert wird.

25. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit den Enzymen konfektioniert wird.

26. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit dem Bleichmittel konfektioniert wird.

27. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit der Silberschutzkomponente konfektioniert wird.

28. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine der oder die Komponente zur Löslichkeitskontrolle zusammen mit mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, besonders mehr als 90 Gew.-% eines Tensides oder des Gesamttensidgemisches konfektioniert wird.

29. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere oder alle Bereiche des Formkörpers unterschiedlich gefärbt sind.

30. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Farbe Rot ist.

M 21.12.99

31. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Farbe Grün ist.

32. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Farbe Gelb ist.

5 33. Formkörper nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbe eine Mischung verschiedener Farben ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)